

<p>2003-060428/06 BASF AG 2001.02.08 2001-1005660(+2001DE-1005660) (2002.08.14) C07C 55/08, 11/167</p>	<p>BADI 2001.02.08 *DE 10105660-A1 C2003-015880 Addnl. Data: BOHNER G, KINDLER K, PAHL M, KAIBEL G</p>	<p>A41 E17 H02 A(1-C5) E(10-J2C3, 11-Q1) H(2-A4)</p> <p>Apparatus, for recovery of crude 1,3-butadiene from C4 cuts, comprises axially partitioned column and extraction wash column</p> <p>ADVANTAGE The need for a third column with a large diameter lower section and a smaller diameter upper section as per DE10105660 is avoided, thus giving a simpler process without the need for complex and expensive apparatus.</p>
		<p>NOVELTY A plant for recovery of crude 1,3-butadiene from C4 cuts comprises partitioned column (TK) and extraction wash column (K).</p> <p>DETAILED DESCRIPTION A partition (T) divides the column axially to form zones (A) and (B) together with a lower mutual zone (C). Column (TK) is connected to the extraction wash column (K). An INDEPENDENT CLAIM is included for a method of recovering crude 1,3-butadiene by extractive distillation from a C4 cut using a selective solvent in the above plant.</p> <p>USE For recovery of crude 1,3-butadiene from C4 cuts.</p> <p>DESCRIPTION OF DRAWING The drawing show side elevations of the above arrangement.</p> <p>Partitioned zones A and B Lower mutual zone C Extraction wash column K Partitioned column TK Vertical partitioning wall T C₄ cut entry point 1 Top stream from zone (A) 2 Extraction solvent entry 3 Condensed stream 4 Recycled condensate 5</p>

DE 10105660-A+

DE 10105660-A+

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO).

Drawn-off condensate 6
Sump stream 7
Extraction solvent entry 13
Tops product 14
Crude 1,3-butadiene condensate 16
sump product 17

TECHNOLOGY FOCUS

Chemical Engineering - Preferred Process: The C_4 cut (1) is fed to zone (A), especially at its mid-point, and the resulting tops stream (2) is fed to the lower part of the extraction wash column (K) while counterstream extraction is effected by a stream of the selective solvent fed in at the upper part of column (K) and the C_4 cut components less soluble than 1,3-butadiene are removed at the top (4) of column (K).

The sump stream (7) from column (K) is recycled to the upper part of zone (A), and the middle part of zone (B) is fed with a second stream (13) of the selective solvent.

The sump solvent (17) containing 1,3-butadiene and also the more soluble components of the C_4 cut is drawn off at the bottom of the partitioned column (TK) and the tops product (14).

The stream drawn off from column (K) at (4) is condensed (W2) and

partly recycled (5) and/or the tops product (14) from zone (B) is condensed and a part is recycled to zone (B) while the remaining condensate (16) is drawn off as crude 1,3-butadiene. Partition (T) can be off-center to give a ratio of cross-section zone (A) cross-section zone (B) of 8-1.5 (especially 2.3):1 and zones (A) and (B) have different operating pressures at their upper ends, i.e. they are split range-controlled especially by the heat removal capacity of condensers (W1) and (W2), the pressure in (B) being greater than that in (A) by 1-100 (especially 1-30) mbar and especially being 3-7 (especially 4-6) bar.

Preferred Apparatus: Column (TK) is packed with fillers or other packing in plate-containing zone (B) above the solvent entry point (13) and/or column (K) has plates above the solvent entry point (3) and fillers or other packing below this point, the fillers etc. in the lower mutual zone (C) being larger than those in the upper parts of zones (A) and (B).

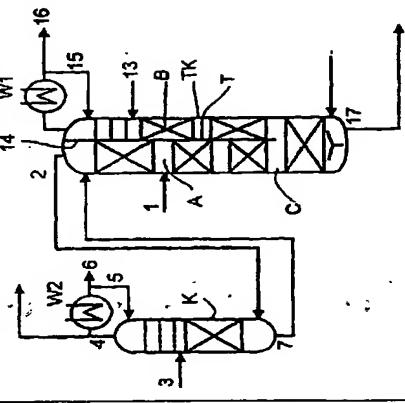
Zone (A) has packing of 23 theoretical plates below the C_4 cut entry point and of 12 above this entry point; zone (B) has 6 actual plates above the solvent entry (13) and packing of 30 theoretical plates below; and mutual zone (C) has packing of 7 theoretical plates and/or column (K) has 6 actual plates above the solvent entry point (3) and

DE 10105660 A+1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2003-060428/06

packing of 15 theoretical plates below.



(9pp1958DwgNo.1A/3)

DE 10105660 A/2

THIS PAGE BLANK (USPTO).



**BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑬ **DE 101 05 660 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 7/08
C 07 C 11/167

**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

21 Aktenzeichen: 101 05 660.5
22 Anmeldetag: 8. 2. 2001
43 Offenlegungstag: 14. 8. 2002

DE 10105660 A 1

⑦ Anmelder:

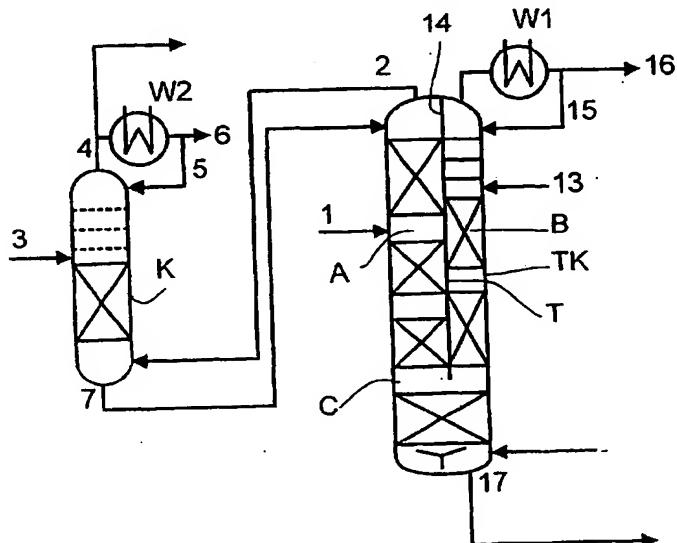
⑧ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Bohner, Gerd, 69254 Malsch, DE; Kindler, Klaus,
67376 Harthausen, DE; Pahl, Melanie, 68167
Mannheim, DE; Kaibel, Gerd, Dr., 68623
Lampertheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C4-Schnitt

57 Es wird ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Trennwandkolonne (TK) vorgeschlagen, in der eine Trennwand (T) in Kolumnenlangsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet ist und der eine Extraktivwaschkolonne (K) vorgeschaltet ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C_4 -Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel sowie eine hierfür geeignete Anlage.

[0002] Die Gewinnung von Roh-1,3-Butadien aus einem C_4 -Schnitt ist wegen der geringen Unterschiede der Komponenten des C_4 -Schnittes in den relativen Flüchtigkeiten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, das heißt eine Destillation unter Zugabe eines Extraktionsmittels, das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und das die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht. Durch Einsatz geeigneter Extraktionsmittel kann 10 aus dem genannten C_4 -Schnitt mittels Extraktivdestillation eine Roh-1,3-Butadienfraktion erhalten werden, die anschließend in Reindestillationskolonnen weitergereinigt wird neben einem Strom, der die weniger löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere Butane und Butene enthält, sowie einem Strom, der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe als 1,3-Butadien, insbesondere die Butine sowie gegebenenfalls 1,2-Butadien enthält.

[0003] Vorliegend wird als Roh-1,3-Butadien ein Kohlenwasserstoffgemisch bezeichnet, das das Wertprodukt 1,3-Butadien in einem Anteil von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 Gew.-%, Rest Verunreinigungen, enthält.

[0004] Dem gegenüber wird als Rein-1,3-Butadien ein Kohlenwasserstoffgemisch bezeichnet, das das Wertprodukt 1,3-Butadien in einem Anteil von mindestens 99 Gew.-%, bevorzugt 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 99,7 Gew.-%, Rest Verunreinigungen enthält.

[0005] Die DE-A 27 24 365 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C_4 -Schnitt wobei zunächst durch Extraktivdestillation ein Rein-1,3-Butadien erhalten wird, das anschließend destillativ zu Roh-1,3-Butadien weiterverarbeitet wird.

[0006] Nach dem Verfahren der DE-A 27 24 365 erfolgt die Extraktivdestillation in einer Anlage mit drei Kolonnen, dem sogenannten Hauptwascher, Gegenströmer bzw. Nachwascher. Im Hauptwascher wird der verdampfte C_4 -Schnitt im Gegenstrom mit dem Extraktionsmittel, insbesondere N-Methylpyrrolidon, im folgenden abgekürzt als NMP bezeichnet, in Kontakt gebracht. Dabei werden die in NMP besser löslichen Komponenten Propin, Butenin, 1-Butin, 1,2-Butadien, 1,3-Butadien sowie cis-2-Buten absorbirt. Die in NMP schlechter als 1,3-Butadien löslichen Komponenten, insbesondere ein Gemisch aus Butenen und Butanen, werden am Kopf des Hauptwaschers abgezogen. Das Sumpfprodukt des Hauptwaschers wird auf den Kopf der zweiten Kolonne der Extraktivdestillationsanlage, des Gegenströmers, gepumpt. Der Gegenströmer besteht aus einem Ober- und einem Unterteil, die unterschiedliche Aufgaben haben: Das Oberteil stellt verfahrenstechnisch die Verlängerung des Hauptwaschers dar, während das Unterteil dem Nachwascher zuzuordnen ist. Im Oberteil werden die im Lösungsmittel gelösten Restanteile von Butenen ausgestript und dem Hauptwascher erneut zugeführt. Am Übergang vom Unterteil zum Oberteil des Gegenströmers wird ein mit 1,3-Butadien angereicherter Strom, der außerdem noch im Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, insbesondere C_3 - und C_4 -Acetylene, sowie 1,2-Butadien, cis-2-Buten und C_5 -Kohlenwasserstoffe enthält, abgezogen. Da somit am Übergang vom Unterteil zum Oberteil des Gegenströmers ein Teil des aufströmenden Dampfes abgezogen wird, muß, um einen entsprechend guten Stoffübergang in der gesamten Kolonne zu gewährleisten, aus hydrodynamischen Gründen das Oberteil des Gegenströmers im Vergleich zum Unterteil mit kleinerem Durchmesser ausgeführt werden. Die hierfür erforderliche Verjüngung ist konstruktionstechnisch schwieriger zu realisieren gegenüber einem Apparat mit konstantem Durchmesser über die gesamte Höhe.

[0007] Im Gegenströmersumpf erfolgt eine Vorausgasung der in NMP gelösten Kohlenwasserstoffe; teilentgastes NMP wird zur vollständigen Entgasung in die Ausgaserkolonne gepumpt.

[0008] Aus dem am Übergang zwischen Unterteil und Oberteil des Gegenströmers abgezogenen dampfförmigen 1,3-Butadienhaltigen Strom werden in einer dritten Kolonne der Extraktivdestillationsanlage, dem Nachwascher, die C_4 -Acetylene ebenfalls durch selektive Gegenstromwäsche mit NMP entfernt. Die in NMP besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten 1-Butin und Butenin gehen in Lösung und am Kopf des Nachwaschers erhält man sogenanntes Roh-1,3-Butadien, ein Kohlenwasserstoffgemisch mit der eingangs definierten Mindestkonzentration an Wertprodukt 1,3-Butadien, das als Verunreinigungen insbesondere noch 1,2-Butadien, Propin cis-2-Buten sowie C_5 -Kohlenwasserstoffe enthält.

[0009] Das Sumpfprodukt des Nachwaschers, ein mit C_4 -Acetylen und 1,3-Butadien beladenes NMP, wird zum Gegenströmer zurückgepumpt. Die C_4 -Acetylene findet man im Gegenströmersumpf wieder, von wo aus sie mit dem teilentgasten NMP-Strom zwecks Vollausgasung zur Ausgaserkolonne gepumpt werden. Die Ausschleusung der C_4 -Acetylene aus dem System erfolgt als Seitenabzug der Ausgaserkolonne über eine kleine Wasserwäsche zur Vermeidung von Lösungsmittelverlusten sowie partielle Kondensation mit Kühlwasser.

[0010] Die Aufbereitung des beladenen NMP's erfolgt nach Aufheizung und Vorausgasung im Gegenströmersumpf in der bereits genannten Ausgaserkolonne, in der man vollständig entgastes NMP am Sumpf erhält und in der am Kopf ein gasförmiger Kohlenwasserstoffstrom anfällt, der über einen Kompressor in den unteren Bereich des Gegenströmers zurückgeführt wird.

[0011] Das aus DE-A 27 24 365 bekannte Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C_4 -Schnitt hat insbesondere den Nachteil, daß es eine Extraktivdestillationsanlage mit drei Kolonnen erfordert, wobei die mittlere Kolonne, der Gegenströmer, aus hydrodynamischen Gründen mit einem größeren Durchmesser im Unterteil und einem kleineren Durchmesser im Oberteil und von daher mit einer konstruktionstechnisch aufwändigen Einschnürung zwischen Unterteil und Oberteil versehen sein muß.

[0012] Es war dem gegenüber Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes, insbesondere wirtschaftlicheres Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C_4 -Schnitt sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationsanlage zur Verfügung zu stellen.

[0013] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Gewinnung von 1,3-Roh-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C_4 -Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel in einer Trennwandkolonne, in der eine Trennwand in Kolon-

nenlängsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs angeordnet ist sowie mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne.

[0014] Durch die Erfindung wird somit ein Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation sowie eine hierfür geeignete Extraktivdestillationsanlage zur Verfügung gestellt, wonach lediglich 2 Kolonnen benötigt werden, die darüber hinaus einen konstanten Durchmesser über die gesamte Kolonnenhöhe und somit keine Verjüngung aufweisen.

[0015] Der vorliegend als Ausgangsgemisch einzusetzende sogenannte C₄-Schnitt ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend vier Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin werden C₄-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an C₃- und C₅-Kohlenwasserstoffen, sowie Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

[0016] Ein typischer C₄-Schnitt weist die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozenten auf:

Propan	0 - 0,5	
Propen	0 - 0,5	
Propadien	0 - 0,5	20
Propin	0 - 0,5	
n-Butan	3 - 10	
i-Butan	1 - 3	
1-Buten	10 - 20	25
i-Buten	10 - 30	
trans-2-Buten	2 - 8	
cis-2-Buten	2 - 6	
1,3-Butadien	30 - 60	30
1,2-Butadien	0,1 - 1	
Ethylacetylen	0,1 - 2	
Vinylacetylen	0,1 - 3	
C ₅ -Kohlenwasserstoffe	0 - 0,5	35

[0017] Für die eingangs bereits definierte Extraktivdestillation kommen für das vorliegende Trennproblem, der Gewinnung von 1,3-Butadien aus dem C₄-Schnitt, als Extraktionsmittel, d. h. als selektive Lösungsmittel, generell Substanzen oder Gemische in Frage, die einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch sowie eine größere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen als zu einfachen Doppelbindungen sowie Einfachbindungen aufweisen, bevorzugt dipolare, besonders bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus appartechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

[0018] Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

[0019] Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Lösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

[0020] Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, vorliegend abgekürzt als NMP bezeichnet, bevorzugt in wässriger Lösung, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

[0021] Erfindungsgemäß wird das Verfahren in einer Trennwandkolonne durchgeführt, in der eine Trennwand in Kolonnenlängsrichtung und Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs angeordnet ist und die mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne verbunden ist.

[0022] Trennwandkolonnen werden in bekannter Weise für komplexere Trennaufgaben, in der Regel für Gemische von mindestens drei Komponenten, wobei die Einzelkomponenten jeweils in reiner Form erhalten werden sollen, eingesetzt. Sie weisen eine Trennwand auf, d. h. in der Regel ein in Kolonnenlängsrichtung ausgerichtetes ebenes Blech, das eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme in Teilbereichen der Kolonne verhindert.

[0023] Vorliegend wird eine besonders ausgestaltete Trennwandkolonne eingesetzt, deren Trennwand bis am obersten Punkt der Kolonne durchgezogen ist und somit eine Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen lediglich im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich gestattet. Der sogenannte erste und zweite Teilbereich sind durch die Trennwand voneinander getrennt.

[0024] Die Extraktivwaschkolonne ist eine Gegenstromwaschkolonne und entspricht im wesentlichen dem aus dem Stand der Technik bekannten Hauptwascher. Die Extraktivwaschkolonne hat jedoch, bei vergleichbarer Kapazität mit der

DE 101 05 660 A 1

aus dem Stand der Technik bekannten Anlage, eine geringere Bauhöhe als der Hauptwascher, da ein Teil der Trennaufgabe des Hauptwaschers nunmehr vom oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne übernommen wird.

[0025] Nach einer bevorzugten Verfahrensführung wird

der C₄-Schnitt dem ersten Teilbereich, bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt, der Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne der Extraktivwaschkolonne, in deren unteren Bereich, zugeführt, in der Extraktivwaschkolonne eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne durchgeführt, die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes werden über Kopf der Extraktivwaschkolonne abgezogen, der Sumpfstrom wird aus der Extraktivwaschkolonne in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne zurückgeführt, der Trennwandkolonne wird im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs ein zweiter Teilstrom des selektiven Lösungsmittels zugeführt, aus dem Sumpf der Trennwandkolonne wird mit den neben 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes beladenes selektives Lösungsmittel abgezogen und das Kopfprodukt wird aus dem zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne als 1,3-Rohbutadien abgezogen.

[0026] Bevorzugt wird somit der aufzutrennende C₄-Schnitt dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne, besonders bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt;

der Kopfstrom aus dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne wird der vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne in deren unteren Bereich zugeführt,

in der Extraktivwaschkolonne eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne durchgeführt, die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien-löslichen Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne abgezogen, besonders bevorzugt in einem Kondensator am Kopf der Extraktivwaschkolonne kondensiert und teilweise als Rücklauf erneut auf die Extraktivwaschkolonne aufgegeben, im übrigen als ein überwiegend Butane und Butene enthaltendes Nebenprodukt abgezogen.

[0027] Durch die Rückführung des Sumpfstroms der Extraktivwaschkolonne, d. h. einem Strom, der neben dem selektiven Lösungsmittel 1,3-Butadien sowie die besser als 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel löslichen Komponenten des C₄-Schnitts enthält, in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne kann durch den Stoffaustausch zwischen diesem Strom und dem dampfförmig aufgegebenen C₄-Schnitt im oberen Bereich des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne eine Gegenstromextraktion unter Ausschleusung der im selektiven Lösungsmittel weniger als das 1,3-Butadienlöslichen Komponenten am Kopf des ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne erfolgen.

[0028] Am unteren Ende der Trennwand fällt ein dampfförmiger Strom an, der neben 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien-löslichen Komponenten des C₄-Schnitts, insbesondere C₄-Acetylene, enthält. Diese werden aus dem aufsteigenden dampfförmigen Strom im Gegenstrom mit einem zweiten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels, das im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne aufgegeben wird, ausgewaschen. Das dampfförmige Kopfprodukt aus dem zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne wird abgezogen, wobei es bevorzugt in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, ein Teilstrom des kondensierten Kopfstromes zurück auf den Teilbereich B der Trennwandkolonne als Rücklauf gegeben und der kondensierte Kopfstrom wird im übrigen als Roh-1,3-Butadien abgezogen.

[0029] Der untere gemeinsame Kolonnenbereich der Trennwandkolonne entspricht verfahrenstechnisch dem Unterteil des Gegenströmers der aus dem Stand der Technik bekannten Extraktivdestillationsanlage. Darin erfolgt, analog dem entsprechenden Apparateteil aus dem bekannten Verfahren, eine Vorausgasung der im selektiven Lösungsmittel gelösten Kohlenwasserstoffe, deren Rückführung in den der Verlängerung des Hauptwaschers entsprechenden ersten Teilbereichs der Trennwandkolonne und das Abziehen des teilbeladenen Lösungsmittels aus dem Kolonnensumpf zwecks vollständiger Entgasung zur Ausgaserkolonne.

[0030] In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand der Trennwandkolonne durch geeignete Maßnahmen dergestalt aufgetrennt, daß der Teilstrom, der in den ersten Teilbereich der Trennwandkolonne geleitet wird, größer ist als der Teilstrom, der in den zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne geleitet wird. Durch die Regelung der Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand kann in einfacher und zuverlässiger Weise die geforderte Produktspezifikation des am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne abgezogenen Roh-1,3-Butadien-Stroms gewährleistet werden.

[0031] Besonders bevorzugt kann eine derartige ungleiche Auf trennung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand dadurch erreicht werden, daß die Trennwand außer mittig angeordnet wird, und zwar der Gestalt, daß der zweite Teilbereich kleiner ist gegenüber dem ersten Teilbereich der Trennwandkolonne.

[0032] Besonders bevorzugt wird die Trennwand außer mittig der Gestalt angeordnet, daß das Querschnittsverhältnis des ersten Teilbereichs zum zweiten Teilbereich im Bereich von 8 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere bei 2,3 : 1 liegt.

[0033] Alternativ oder zusätzlich zur außer mittigen Anordnung der Trennwand kann der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand durch weitere Maßnahmen, beispielsweise Klappen oder Leitbleche im gewünschten Verhältnis auf die beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne aufgeteilt werden.

[0034] Eine weitere zusätzliche oder alternative Maßnahme zur Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand besteht in der Einstellung der Wärmeabführungsleistung des Kondensators am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne.

[0035] Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß die Drücke am oberen Ende der beiden

Teilbereiche der Trennwandkolonne **TK** als getrennt regelbar sind. Dadurch kann die erforderliche Produktspezifikation des Roh-1,3-Butadiens sichergestellt werden.

[0036] Die Kopfdrücke der beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne können bevorzugt jeweils über eine Split-Range-Regelung eingestellt werden. Der Begriff Split-Range-Regelung bezeichnet in bekannter Weise eine Anordnung, wonach der Druckreglerausgang gleichzeitig mit der Inertgas- und der Entlüftungsleitung verbunden ist. Der Ventilstellbereich des Druckreglers ist so geteilt, daß jeweils nur ein Ventil betätigt wird, d. h. entweder es strömt Inertgas zu oder es wird entlüftet. Dadurch können die Inertgasmengen wie auch die mit dem Abluftstrom verbundenen Produktverluste minimiert werden.

[0037] Zusätzlich oder alternativ zur Split-Range-Regelung ist es möglich, die Kopfdrücke in den beiden Teilbereichen der Trennwandkolonne jeweils über die Wärmeabführleistung der Kondensatoren am Kopf des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne bzw. am Kopf der Extraktivwaschkolonne zu regeln.

[0038] In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der Kopfdruck im zweiten Teilbereich der Trennwandkolonne größer als im ersten Bereich der Trennwandkolonne eingestellt, insbesondere um 1–100 mbar, besonders bevorzugt um 1–30 mbar. Durch diese Maßnahme ist es möglich, auf eine fest eingeschweißt oder aufwändig abgedichtete Trennwand zu verzichten und eine kostengünstigere lose Trennwand einzusetzen. Durch das vom zweiten zum ersten Teilbereich der Trennwandkolonne hin gerichtete Druckgefälle können flüssige oder gasförmige Leckageströme nur in dieser Richtung auftreten, und sind somit unkritisch für die Reinheit des am Kopf des zweiten Teilbereichs abgezogenen Wertprodukts Roh-1,3-Butadien.

[0039] Bevorzugt wird der Kopfdruck des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne auf einen Wert im Bereich von 3–7 bar absolut, insbesondere von 4–6 bar absolut eingestellt. Dadurch ist es möglich, mit Wasser als Kühlmedium am Kopf der Trennwandkolonne zu kondensieren, aufwändigere Kühlmedium sind nicht erforderlich.

[0040] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt mit einem selektiven Lösungsmittel mit einer Trennwandkolonne, in der eine Trennwand unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs, eines zweiten Teilbereichs sowie eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs in Kolonnenlängsrichtung angeordnet ist sowie mit einer vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Trennwandkolonne als trennwirksame Einbauten in sämtlichen Kolonnenbereichen, bis auf den oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms im zweiten Teilbereich, der mit Böden bestückt ist, Füllkörper oder geordnete Packungen. Alternativ oder zusätzlich enthält die vorgeschaltete Extraktivwaschkolonne bevorzugt oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms als trennwirksame Einbauten Böden und unterhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms Füllkörper oder geordnete Packungen.

[0042] Der obere Bereich des zweiten Teilbereichs der Trennwandkolonne, oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms muß, wegen der niedrigen Flüssigkeitsbelastung, mit Böden bestückt sein. Dasselbe gilt für den oberen Teilbereich der Extraktivwaschkolonne, oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms.

[0043] Im übrigen sind sowohl in der Trennwandkolonne als auch in der Extraktivwaschkolonne als bevorzugte trennwirksame Einrichtungen Füllkörper oder geordnete Packungen angeordnet.

[0044] Aufgrund des höheren Anteils an Komponenten mit verstärkter Polymerisationsneigung und damit erhöhter Verschmutzungsgefahr für die Apparate in den jeweils unteren Bereichen der beiden Teilbereiche der Trennwandkolonne werden dort bevorzugt gröbere Füllkörper oder geordnete Packungen gegenüber den jeweils oberen Bereichen der Teilbereiche der Trennwandkolonne eingesetzt.

[0045] Besonders bevorzugt ist eine Anlage mit einer Trennwandkolonne, die im ersten Teilbereich unterhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 23 theoretischen Stufen und oberhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 12 theoretischen Stufen, im zweiten Teilbereich oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms mit 6 praktischen Böden und unterhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms mit einem Füllkörperbett mit 30 theoretischen Stufen und im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich mit einem Füllkörperbett mit 7 theoretischen Stufen und/oder daß die Extraktivwaschkolonne oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms in deren oberen Bereich mit den 6 praktischen Böden und einem darunter angeordneten Füllkörperbett mit 15 theoretischen Stufen ausgestattet ist.

[0046] Durch die Erfindung wird somit eine Anlage zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnitt zur Verfügung gestellt, für die gegenüber bekannten Anlagen lediglich zwei gegenüber bislang drei Kolonnen erforderlich sind, wobei diese zwei Kolonnen darüber hinaus mit konstantem Durchmesser über die gesamte Kolonnenhöhe ausgebildet sind. Dadurch sind bei gleicher Kapazität gegenüber einer Anlage aus dem Stand der Technik die Investitionskosten um 10% niedriger.

[0047] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung erläutert:

[0048] Fig. 1 zeigt das Schema einer Anlage nach der Erfindung mit der schematischen Darstellung der Anordnung der Trennwand in der Trennwandkolonne in Fig. 1a

[0049] Fig. 2 das Schema einer Anlage nach dem Stand der Technik.

[0050] Fig. 1 zeigt schematisch eine Anlage nach der Erfindung. In einer Trennwandkolonne TK mit einer in Kolonnenlängsrichtung angeordneten Trennwand T, die die Trennwandkolonne in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B und einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C aufteilt, wird in den ersten Teilbereich A ein C₄-Schnitt 1 zugeführt. Der Kopfstrom 2 auf dem Teilbereich A wird in den unteren Bereich der vorgeschalteten Extraktivwaschkolonne K geleitet. Die Extraktivwaschkolonne K wird mit einem ersten Lösungsmittelteilstrom 3, in deren oberen Bereich, beaufschlagt, es findet eine Gegenstromextraktion statt, wobei ein Sumpfstrom 7 anfällt, der zurück in den oberen Bereich des Teilbereichs A der Trennwandkolonne TK geführt wird und ein Kopfstrom 4, der in einem Kondensator W2 am Kopf der Extraktivwaschkolonne K kondensiert wird, wobei ein Teilstrom des Kondensats als Strom 5 erneut auf die Extraktivwaschkolonne K aufgegeben und im übrigen als Strom 6 abgezogen wird.

[0051] Die Trennwandkolonne TK wird in deren zweiten Teilbereich B mit einem zweiten Lösungsmittelteilstrom 13

beaufschlagt. Aus dem Sumpf der Trennwandkolonne wird ein im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C teilentgaster Strom 17 abgezogen und aus dem zweiten Teilbereich B ein Kopfstrom 14, der im Kondensator W1 kondensiert wird, wobei ein Teilstrom 15 als Rücklauf auf den zweiten Teilbereich B der Trennwandkolonne gegeben und im übrigen als Roh-1,3-Butadien (Strom 16) abgezogen wird.

5 [0052] Zur Verdeutlichung der Anordnung der Trennwand T in der Trennwandkolonne TK und der hierdurch gebildeten Teilbereiche in der Trennwandkolonne TK dient die schematische Darstellung in Fig. 1a: Die Trennwand T, die in Längsrichtung der Trennwandkolonne TK angeordnet ist, teilt diese in einen ersten Teilbereich A, einen zweiten Teilbereich B und einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich C.

10 [0053] Demgegenüber zeigt Fig. 2 das Schema einer Anlage nach dem Stand der Technik. Dabei tragen gleiche Ströme wie in Fig. 1 jeweils die gleichen Bezugsziffern. Die drei, die Extraktivdestillationsanlage bildenden Kolonnen wurden mit den Bezugssymbolen I bis III bezeichnet.

Patentansprüche

15 1. Verfahren zur Gewinnung von Roh-1,3-Butadien durch Extraktivdestillation aus einem C₄-Schnit mit einem selektiven Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Trennwandkolonne (TK), in der eine Trennwand (T) in Kolonnenlängsrichtung unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) und eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) angeordnet und der eine Extraktivwaschkolonne (K) vorgeschaltet ist, durchgeführt wird.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der C₄-Schnit (1) dem ersten Teilbereich (A), bevorzugt in dessen mittleren Bereich, zugeführt wird, der Kopfstrom (2) aus dem ersten Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK) der Extraktivwaschkolonne (K), in deren unteren Bereich, zugeführt wird, in der Extraktivwaschkolonne (K) eine Gegenstromextraktion durch Beaufschlagung mit einem ersten Teilstrom des selektiven Lösungsmittels im oberen Bereich der Extraktivwaschkolonne (K) durchgeführt wird, die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne (K) abgezogen (4) werden, der Sumpfstrom (5) aus der Extraktivwaschkolonne (K) in den oberen Bereich des ersten Teilbereichs (A) der Trennwandkolonne (TK) zurückgeführt wird,

25 30 der Trennwandkolonne (TK) im mittleren Bereich des zweiten Teilbereichs (B) ein zweiter Teilstrom (13) des selektiven Lösungsmittels zugeführt wird, aus dem Sumpf der Trennwandkolonne (TK) mit den neben 1,3-Butadien im selektiven Lösungsmittel besser als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes beladenes selektives Lösungsmittel (17) abgezogen wird und

35 35 das Kopfprodukt (14) aus dem zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) als Roh-1,3-Butadien abgezogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im selektiven Lösungsmittel weniger als 1,3-Butadien löslichen Komponenten des C₄-Schnittes über Kopf der Extraktivwaschkolonne (K) abgezogen (4), in einem Kondensator (W2) kondensiert, ein Teilstrom des Kondensats (5) als Rücklauf erneut auf die Extraktivwaschkolonne (K) aufgegeben und das Kondensat im übrigen (6) abgeführt wird und/oder daß das Kopfprodukt (14) aus dem zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) abgezogen, in einem Kondensator (W1) am Kopf der Trennwandkolonne (TK) kondensiert, ein Teilstrom des kondensierten Kopfstroms zurück auf den Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) gegeben und der kondensierte Kopfstrom im übrigen (16) als Roh-1,3-Butadien abgezogen wird.

40 45 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand (T) der Trennwandkolonne (TK) durch geeignete Maßnahmen dergestalt aufgetrennt wird, daß der Teilstrom, der in den ersten Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK) geleitet wird, größer ist als der Teilstrom, der in den zweiten Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) geleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Trennwandkolonne (TK) mit außermittig angeordneter Trennwand (T) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß durch die außermittige Anordnung der Trennwand (T) das Querschnittsverhältnis des ersten Teilbereichs (A) zum zweiten Teilbereich (B) im Bereich von 8 : 1 bis 1.5 : 1, insbesondere bei 2,3 : 1 liegt.

55 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufteilung des Brüdenstroms am unteren Ende der Trennwand (T) über die Einstellung der Wärmeabführungsleistung des Kondensators (W1) am Kopf des zweiten Teilbereichs (B) der Trennwandkolonne (TK) erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Drücke am oberen Ende der Teilbereiche (A) und (B) jeweils getrennt regelbar sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopfdrücke der beiden Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) jeweils über eine Split-range-Regelung eingestellt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kopfdrücke in den beiden Teilbereichen (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) jeweils über die Wärmeabführungsleistung der Kondensatoren (W1) und (W2) geregelt werden.

65 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruck im Teilbereich (B) der Trennwandkolonne (TK) größer ist als der Kopfdruck im Teilbereich (A) der Trennwandkolonne (TK), insbesondere um 1 bis 100 mbar, besonders bevorzugt um 1 bis 30 mbar.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruck des Teilbereichs (B)

DE 101 05 660 A 1

der Trennwandkolonne (TK) auf einen Wert im Bereich von 3 bis 7 bar absolut, insbesondere von 4 bis 6 bar absolut, eingestellt wird.

13. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit einer Trennwandkolonne (TK), in der Trennwand (T) unter Ausbildung eines ersten Teilbereichs (A), eines zweiten Teilbereichs (B) sowie eines unteren gemeinsamen Kolonnenbereichs (C) in Kolonnenlängsrichtung angeordnet ist, sowie mit einer vorgesetzten Extraktivwaschkolonne (K).

14. Anlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwandkolonne (TK) als trennwirksame Einbauten in sämtlichen Kolonnenbereichen, bis auf den Bereich oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) im zweiten Teilbereich (B), der mit Böden bestückt ist, Füllkörper oder geordnete Packungen enthält und/oder daß die vorgesetzte Extraktivwaschkolonne (K) oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) als trennwirksame Einbauten Böden und unterhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) Füllkörper oder geordnete Packungen enthält.

15. Anlage nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) sowie in den unteren Bereichen der Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK) gröbere Füllkörper oder geordnete Packungen eingesetzt werden gegenüber den oberen Bereichen der Teilbereiche (A) und (B) der Trennwandkolonne (TK).

16. Anlage nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwandkolonne (TK) im ersten Teilbereich (A) unterhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 23 theoretischen Stufen und oberhalb der Zuführung des C₄-Schnittes mit einem Füllkörperbett mit 12 theoretischen Stufen, im zweiten Teilbereich (B) oberhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) mit 6 praktischen Böden und unterhalb der Zuführung des zweiten Lösungsmittelteilstroms (13) mit einem Füllkörperbett mit 30 theoretischen Stufen und im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich (C) mit einem Füllkörperbett mit 7 theoretischen Stufen und/oder daß die Extraktivwaschkolonne (K) oberhalb der Zuführung des ersten Lösungsmittelteilstroms (3) in deren oberen Bereich mit den 6 praktischen Böden und einem darunter angeordneten Füllkörperbett mit 15 theoretischen Stufen ausgestattet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG.1

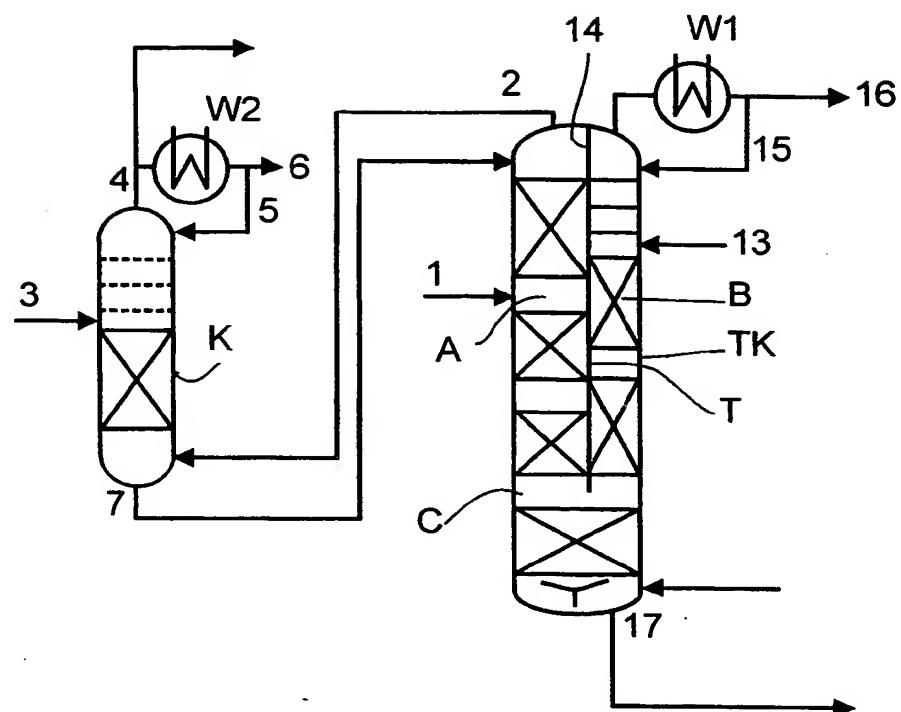


FIG.1A

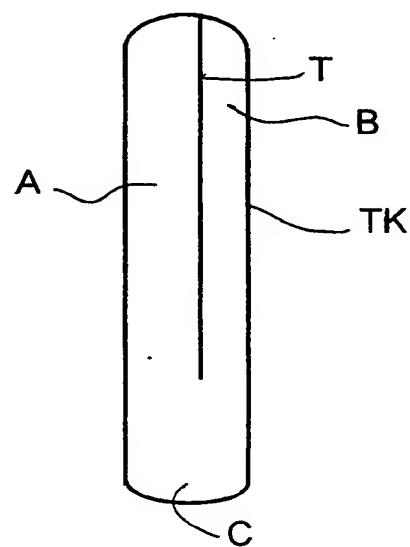
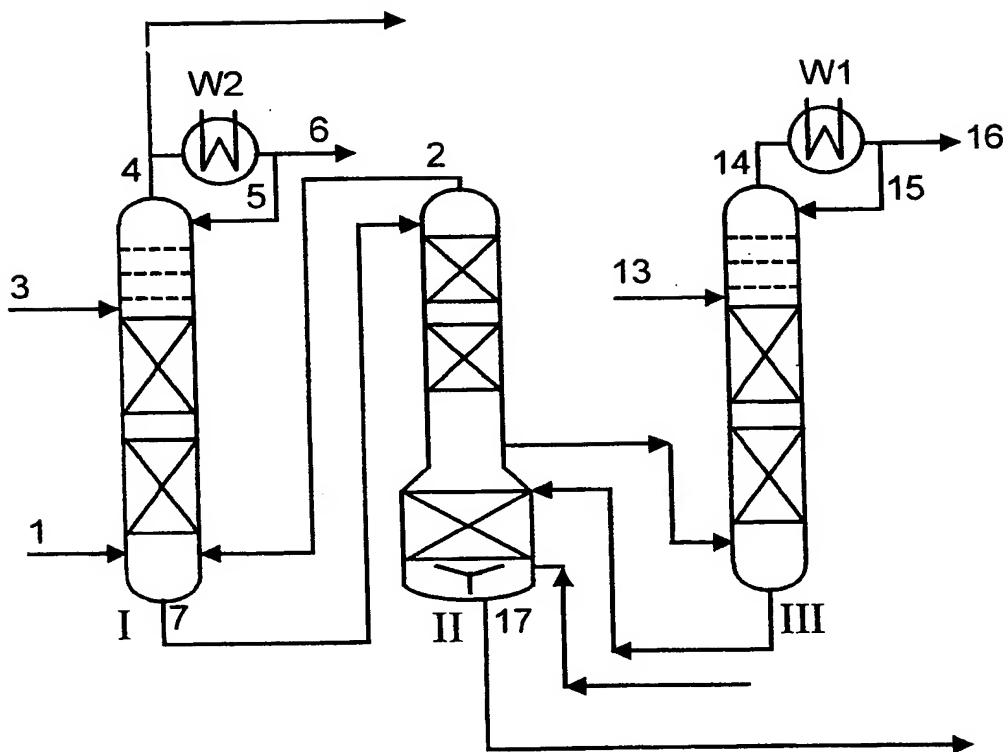


FIG.2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE,PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)